



Doctoral Thesis

Kristallographische Untersuchungen der Phasenumwandlungen in (NH₄)-2H-3IO-6 und Ag-2H-3IO-6

Author(s):

Rüegg, Andreas

Publication Date:

1977

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000102828> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 5908

KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN DER
PHASENUMWANDLUNGEN IN $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ UND
 $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$

A B H A N D L U N G

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der

E I D G E N O E S S I S C H E N T E C H N I S C H E N
H O C H S C H U L E Z U E R I C H

vorgelegt von

A N D R E A S R U E E G G

Dipl. Natw. ETH-Zürich
geboren am 11. April 1946
von Zürich und Wetzikon
(Kanton Zürich)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. A. Niggli, Referent
Prof. Dr. W.M. Meier, Korreferent

1977

Titel: Kristallographische Untersuchungen der
Phasenumwandlungen in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$

Referent: Prof. Dr. A. Niggli

Korreferent: Prof. Dr. W.M. Meier

Zusammenfassung

Schon vor geraumer Zeit hatten die Phasenumwandlungen in den beiden Orthoperjodaten $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ (APJ) und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ (SPJ) das Interesse geweckt. Verschiedene Untersuchungen liessen darauf schliessen, dass die Umwandlungen in zwei Stufen vor sich gehen; einer Ordnungs-Unordnungsumwandlung der Protonen auf den Wasserstoffbrücken zwischen den IO_6 -Oktaedern, begleitet von einer displaziven Umwandlung. Jedoch war nur die Struktur von SPJ bei Raumtemperatur völlig bestimmt worden.

In der vorliegenden Arbeit wird zuerst die Auflösung der Raumtemperaturstruktur von APJ mittels Neutronenstreuung beschrieben. Analog zu SPJ hat APJ bei Raumtemperatur die Raumgruppe $R\bar{3}$ und besteht aus IO_6 -Oktaedern, die durch Wasserstoffbrücken verbunden sind. Für die Protonen auf diesen Brücken gibt es zwei zueinander zentrosymmetrische Lagen, die sie im Mittel je halb belegen. Im Gegensatz zu SPJ bilden die Ammoniumionen noch zusätzliche Wasserstoffbrücken aus, die zu einem eher schichtartigen Aufbau von APJ führen.

Die Struktur der Tieftemperaturphasen beider Verbindungen ist durch Röntgenstreuung bestimmt worden. Für APJ ergibt sich eine Elementarzelle mit verdoppelter a-Gitterkonstanten und der Raumgruppe $R3$. Die Protonen ordnen gemäss den Bernal-Fowler-Regeln, wobei die drei nahen Protonen nur die energetisch günstigere faziale Anordnung ausbilden. Wegen der Polarität der

Raumgruppe ist eine kleine spontane Polarisation möglich, so dass die Phasenumwandlung als antiferrodistortiv-ferrielektrisch klassiert werden muss. Da wegen der Pseudosymmetrie zwischen den Parametern der Struktur grosse Korrelationen auftreten, sind die Verschiebungen der Atome beim Phasenübergang nicht genau genug bekannt, um ein Modell für die Zwischenphase abzuleiten.

Bei SPJ sind in der Tieftemperaturphase zwei der drei rhomboedrischen Gitterkonstanten verdoppelt, so dass sich eine Elementarzelle mit vierfachem Volumen und der Raumgruppe $P\bar{1}$ ergibt. Auch hier gehorcht die Protonenordnung den Bernal-Fowler-Regeln. Vier der acht möglichen fazialen Anordnungen treten auf, was mit der Zentrosymmetrie der Struktur zu zwei mal zwei antipolaren Teilstrukturen führt: die Phasenumwandlung ist also antiferrodistortiv-antiferroelektrisch.

Die Verschiebungsvektoren der Silberionen sind alle mehr oder weniger parallel oder antiparallel. Fasst man sie in zwei Gruppen zusammen, so resultiert ein mögliches Modell für die Zwischenphase der Umwandlung mit einer verdoppelten rhomboedrischen Gitterkonstanten und der Raumgruppe $P\bar{1}$. Es wird gezeigt, dass diese Struktur durch Einfrieren eines "soft mode" der Silberionen entstehen könnte. Das bei etwas tieferer Temperatur folgende Einfrieren der Protonen-Tunnelbewegung führt dann zur beobachteten Struktur der Tieftemperaturphase.

Zum Schluss wird gezeigt, dass sich die unterschiedlichen Umwandlungstemperaturen von APJ und SPJ durch die verschiedenen Abstände der beiden Potentialminima auf den Wasserstoffbrücken erklären lassen.

Titel: Kristallographische Untersuchungen der
Phasenumwandlungen in $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ und $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$

Referent: Prof. Dr. A. Niggli

Korreferent: Prof. Dr. W.M. Meier

Abstract

The structure of $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{IO}_6$ (APJ) has been determined by neutron diffraction. The ability of the ammonium ion to form hydrogen bonds accounts for the differences to the isomorphous $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$ (SPJ). The structures of both compounds below the transition temperature have been determined by x-ray diffraction. The phase transition in APJ is of the antiferro-distortive-ferrielectric type and leads to a fourfold unit cell and the space group $R\bar{3}$. In SPJ an antiferrodistortive-antiferroelectric transition results in a fourfold unit cell and the space group $P\bar{1}$. Proton ordering follows the Bernal-Fowler rules in both cases. The magnitudes and directions of the shifts of the silver atoms in the low temperature phase of SPJ suggest a model of the intermediate phase. According to this model, antiparallel shifts of the silver atoms in adjacent unit cells lead to the doubling of one of the rhombohedral axes and the space group $P\bar{1}$. Finally it is shown that the different transition temperatures of APJ and SPJ can be explained by the different spacing of the two potential wells on the hydrogen bond.